(54) PHOTOMASK BLANK AND PHOTOMASK

(11) 61-272746 (A) (43) 3.12.1986 (19) JP

(21) Appl. No. 60-113124 (22) 28.5.1985

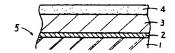
(71) ASAHI GLASS CO LTD (72) NORIHIKO SHINKAI(3)

(51) Int. Cl⁴. G03F1/00,H01L21/30

PURPOSE: To obtain the photomask blank having the excellent optical property, mechanical property and chemical durability by applying a chrome shade film contg. nitrogen and carbon elements or nitrogen and boron elements, and by lying a ground film composed of the chrome thin film contg. the nitrogen element between the transparent substrate and the chrome shade film.

CONSTITUTION: The nitrogen contg. chrome film 2 having the excellent chemical durability and the strong adhesive strength against the glass substrate is provided between the transparent substrate 1 and the chrome shade film contg. the nitrogen and carbon elements or the nitrogen and boron elements. The content of the nitrogen element contg. in the ground film 2 composed of the chrome element and the nitrogen element is 30~50% atomic ratio, thereby obtaining the sufficient chemical durability of the film 2. The nitrogen content of the chrome shade film 3 is preferable to be 30~50% atomic ratio in order to obtain the sufficient chemical durability. The antireflection film 4 is comprised the film composed of a nitrogen oxide of chrome. The nitrogen content of the prescribed film 4 is preferable to be 25~35% atomic ratio.





(54) METHOD FOR DOTTING OF COLOR PHOTOGRAPH FOR ELECTRONIC FORM MANUFACTURE

(11) 61-272747 (A)

(43) 3.12.1986 (19) JP

(21) Appl. No. 60-114566

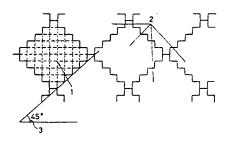
(22) 28.5.1985

(71) ASAHI SHINBUNSHA K.K. (72) TAKAO UESUGI

(51) Int. Cl4. G03F5/00,H04N1/387,H04N1/40

PURPOSE: To save labor and time by using dots constituted of many and minute picture elements to make halftone forms of respective original colors and then converting the halftone forms into the picture element arrangements of electronic forms by thinning the picture elements.

CONSTITUTION: When scanning line density is set up to a large value, the values of the density and angle of a dot string are increased, and a dot string angle and a dot pitch which are almost equal to the required and sufficient accuracy for a color halftone form can be selected. However, it is impossible under said state to embedded the color halftone frame in a discription part formed by low scanning line density and form a paper image containing the color halftone photograph. Therefore, the color halftone photograph with low scanning line density is formed by a picture element thinning method or the like. Since the dot pitches of the formed respective color forms are slightly different each other, stripe-like moires may be generated when the color forms are superposed. Therefore, plural patterns indicating thinning methods are prepared in accordance with picture element group having the required number of picture elements and a required shape and a required pattern is selected at random out of the plural ones to suppress the generation of moires.



1: picture element array. 2: dot. 3: dot string angle

(54) LIGHT RECEIVING MEMBER

(11) 61-272748 (A)

(43) 3.12.1986 (19) JP

(21) Appl. No. 60-113216

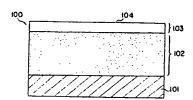
(22) 28.5.1985

(71) CANON INC (72) SHIGERU SHIRAI

(51) Int. Cl4. G03G5/04,G03G5/08

PURPOSE: To stabilize electric, optical and photoconductive characteristics by incorporating a conductivity governing substance in the whole layer region or a partial layer region in a uniform distribution, and nitrogen in the whole layer region or a partial layer region in a nonuniform distribution.

CONSTITUTION: A light receiving layer is formed by laminating the first photoconductive layer 102 of an amorphous material made of Si as a matrix, and the second layer 103 of an amorphous material made of Si as a matrix containing C and a conductivity governing substance on a substrate 101. In the light receiving layer, the conductivity governing substance is incorporated into the whole or partial layer region of the first layer 102 in a uniform distribution, and N is incorporated into the whole or partial layer region of the first layer in a nonuniform distribution, and when needed, into the second layer 103 in a uniform distribution.



9 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭61-272746

@Int_Cl.4

織別記号

庁内黎理番号

❷公開 昭和61年(1986)12月3日

G 03 F H 01 L

GCA

V — 7204— 2H Z — 7376— 5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

❷発明の名称

フオトマスクブランクおよびフオトマスク

の特 顧 昭60-113124

❷出 願 昭60(1985)5月28日

②発 明 沯 新 駋 紀彦 猛

神奈川県中郡二宮町富士見ケ丘1-26-19

勿発 明 者 原 納

悦 紳

横浜市旭区館ケ峰2-59-1 横浜市旭区館ヶ峰2-59-1

勿発 明 沢 明 野 者 窭

高 志

横浜市鶴見区下末吉6-11-3

②発 旭硝子株式会社 の出願 人

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

弁理士 元橋 賢治 の代 理 人 外1名

フォトマスクブランクおよびフォトマスク

2.特許請求の範囲

- (1) 透明基板上に緊緊を含むクロム糠膜からな る下地膜を形成し、その上に密索および炭 楽、または岌潔および確保を含むクロム遮光 腹を設け、さらにその上に窒素を含む酸化ク ロムからなる反射防止膜を形成したことを特 徴とするフォトマスクプランク。
- (2) 上記下地設およびクロム進光設のそれぞれ の膜中の窒素含有量が原子比で25%以上であ ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記 蚊のフォトマスクブランク。
- (3) 上記クロム進光数の脳中に炭素が原子比で 5 ~30%合まれていることを特徴とする特許 請求の範囲第1項記載のフォトマスクブラン 7.
- (4) 上配反射防止膜の膜中に窒素が原子比で25

- ~10%食動酸化クロムからなることを特徴と する特許請求の範囲第1項記載のフェトマス クプランク.
- (5) 上記下地膜の膜厚が50~ 300人であること。 を特徴とする特許請求の範囲第1項記載の フォトマスクプランク。
- (8) 透明基板上に密案を含むクロム慈膜からな る下地膜を形成し、その上に窒素および炭 案、または策楽および確案を含むクロム拡光 膜を設け、さらにその上に窒素を合む酸化ク ロムからなる反射防止膜を形成したフォトマ スクブランクの上配下地膜、クロム遮光膜及 び反射助止膜とをパターニングしたことを特 低とするフォトマスク。
- (7) 上配下地設およびクロム遮光膜のそれぞれ の殿中の窒素合有量が原子比で25%以上であ ることを特徴とする特許額求の範囲館6項記 畝のフォトマスク。
- (8) 上記クロム遮光膜の膜中に炭素が原子比で ・ 5 ~30%合まれていることを特徴とする特許

額水の範囲節6項配数のフォトマスク。

- (10) 上記下地膜の順厚が50~ 300人であること を特徴とする特許額求の範囲第 6 項記載の フォトマスク。
- 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本苑明は、半導体製造などに用いられるフォトマスクブランクおよびフォトマスクに関するものである。

[.従来の技術]

ICやLSIなどの半導体製造では、回路歴像を構度及くシリコンウェハー上に形成するために、供外線あるいは電子線リングラフィー法により高解像度のハードマスクプレートとしてクロム酸を形成したフォトマスクを用いて楽子の製造を行っている。一般にかかるフォトマス

ある。クロム遮光膜中に窒素成分を導入する と、化学的耐久性は向上する。しかし、熱濃磁 酸などに代表される強酸洗浄液に対してはある 一定以上の合有量が必要である。また、クロム 遮光膜中に炭素成分を導入すると、エッチング 速度は減少するが、化学的耐久性を低下させ、 しかもガラス基板との付着性も思くなるという 欠点がある。さらに反射防止腺としての酸化ク ロム膜については、一般に直光層のクロム膜よ リエッチング速度が遅く、例えば、第4回に示 す如くパターンの歯面形状において、ひさし状 の突起(オーバーハング) 50が生じ、散翻パ ターンの精度を思くするという欠点がある。す なわち、オーパーハングが 280~ 300人の厚み・ セパターンエッジに突き出ていると、非常に欠 け易く、マスク製造時あるいは使用時に各種洗 巻工程においてパターン舞曲に不遠眺な凹凸や 虫くい状のエッジを生じ、パターンの精度を摂 なう。またマスクパターン周囲にオーバーハン グを生じることは敬視的にはパターンエッジの

クとしては、透明茘板上に単型のクロム産光膜を形成した単層タイプのもの、あるいは、単層タイプのもの、あるいは、単層タイプのフォトマスクは表面反射率が高いので、反射率を下げるために酸化クロムの膜を凝 層して反射防止を行った二層膜タイプのものが 用いられている。

このようなフォトマスクブランクが半導体を表子製造用のフォトマスクに使用されるに数けない。 フォトマスクブランクのクロム 窓光 勝って に光あるいは電子線で感光するレジスト 勝って を変え したがって、 でスク村 とし ののの はない でいまれる。 したがって、 マスク村 とした を 組 パターン形成 可能な 優れた エッチング特性が要求される。

また、マスク材としてクロム遮光膜は、光学的特性、エッチング特性の他、耐久性、特に強 酸などの気力液に対する化学的耐久性や、クロ ム遮光膜とガラス基板との付着性などが重要で

[発明の解決しようとする問題点]

スクを提供する。

[個題点を解決するための手段]

太島明は、前途の改良点を実現すべくなされ たものであり、第1の発明の要旨は透明基級上 に変装を含むクロム確認からなる下地膜を形成 し、その上に資素および炭素、または産業およ び編集を含むクロム遮光膜を設け、さらにその 上に窒素を含む酸化クロムからなる反射防止膜 を形成したことを特徴とするフォトマスクブラ ンクに関するものであり、又、拵2の発明の更 旨は透明基板上に窒素を含むクロム稼襲からな る下地膜を形成し、その上に窒素および炭素、 または窓案および確案を合むクロム遮光膜を設 け、さらにその上に宝楽を合む酸化クロムから なる反射防止機を形成したフォトマスクブラン クの上記下地膜、クロム遮光膜及び反射防止膜 とをパターニングしたことを特徴とするフォト マスクに関するものである。

以下、本発明をさらに詳細に説明する。第 1 図は本発明のフォトマスクブランクの断面構造

ガラス芸板との付着力が低下し、資また、炭素合 有クロム酸は疣棒液として用いられる強酸に対 する耐久性が劣る。一方、本発明においては筋 1 図に示す如く、ガラス基板との付着力が強 く、しかも化学的耐久性に優れた窒素含有クロ ム腱を透明基板1と窒素および炭素、または竅 実および 確素を合むクロム 塩光膜の間に致け る。本発明において、さらに好ましい態様は下 地談および遮光膜の窒素合有量を原子比で25% 以上とすることにより、前途した点が特に効果 的に達成できるものである。すなわち、本発明 に於ては、下地膜としてクロムと窒素からなる。 脱組成で木発明の目的とするところは十分達成 でき、この時の宣案合有量は原子比で25%以 上、紆ましくは25~50%、特に30~50%とする ことが化学的耐久性を十分論足させるためには 狙ましい。クロム及び変演の2元素からなるク ロム膜では、資素は50%合有されていれば十分 であり、その合有量を越える豊楽はクロム原子 との結合に関与せず、特にその重要性は見当ら

・世来使用されているフォトマスクブラく、 法本的構成は、例えば第3回に示す和断 ないがラス基を 1の上にに第3の上ににがいる。 はされた反射的止としての酸を 1の上にがいる。 はされた反射的止としての酸を 1の上にがいる。 はされた反射的止としての酸を 1の上にがいる。 なって、進光報のによりに対する。 クワターンは 2000に 2000に

ない。二元業系の膜組成をCrNzの形で表現すれ ば、下地殿2の窒素合有量はX値で0.33~1.0. 特にX値が0.43~1.0 が望ましいと言い換える ことができる。また、下地膜の上に形成される クロム遮光膜3に対しては、窒素合有量は原子 比で25%以上、紆まレくは25~50%、特に30~ 50%であることが化学的耐久性を十分機足させ るためには思ましい。特にクロム遮光膜3が窓 楽、炭素およびクロムの三元素からなる膜に対 しては、空楽だけでなく、炭楽の合有量もエッ チング性能の面から重要である。炭素の及ぼす 効果は、得られる膜の構造上有意な変化を伴な う場合を除いては、その合有量が増加するほど エッチング速度は低下する。ただし、この場合 のエッチャントは、通常ウエットエッチングに 用いられる硝酸第二セリウムアンモニウムと過 塩素酸、および鈍水とを所定の嚢度になるよう 組合せしめた水溶液である。 特に本発明では、 フォトマスクとして所望されるマスク材のエッ チング特性(エッチング速度、サイド・エッチ

ング異など)を満足させるための皮素の合有量 には選正範囲があることを見出した。即ち、ク ロム遮光膜中に含まれる炭素の兼は、原子比で、 衷わすと、§ ~30%である。したがって、Cr. N およびC の三元素からなるクロム産光膜 3 に 対し、木苑明の目的を十分達成せしめる組成 比はCrNzCyの形で変現すると、又は0.38<X <1.00の範囲で、Yは0.07<Y<0.87である。 ただし、X、Yの範囲において、それぞれの最 小値は0.38、および0.07に対しては前者が化学 的耐久性、後者がエッチング速度の適正値から それぞれ限定されうるものでるが、最大値すな わち、X=1.00,かつY=0.87に対しては、成 競条件次路で窒素や炭素を過剰に合有させるこ とは可能であるが、マスク材としての性能上、 特に重要な点は基世せなかったので、前記の如 〈X<1.00、Y<0.87としたものであり、例え ば又 = 1.05、またはY = 0.70などのように若干 の過剰量が合まれるものに対し、厳しく前限さ れるものではない。以上はクロム直光膜につい

本発明における名層の厚みは、下地膜においては、サイド・エッチング量を極力おさえるため、50~ 300人程度の範囲が紆ましい。またクロム遮光層の厚みとしては、遮光性、エッチング特性、耐酸性などの点から 500~1500人程度の範囲が紆ましい。さらに反射防止層の厚みは適常 200~ 500人の範囲にあるのが適当でる。又、透明蒸板としては、光の波明度が高

なお、上述した下地膜及び遮光膜には10%以下のその他の成分、例えば酸素などが含まれていても良い。

さらに、本発明における反射防止層4はクロムの窒素酸化物膜が使用される。この膜中に含まれる窒素の量は原子比で25%以上、好ましくは25~40%、特にオーバーハングを極力少なく

く、波面が平滑で且つ平坦なアルミノシリケート系、ボロシリケート系のガラス、石英ガラス、ソーダ・ライムシリケートガラス、又はサファイヤなどからなる基板が使用される。かかる基板の厚みは、通常 1~ 5mm程度である。

[実施例]

耐酸性は、 120 で要破酸に 120分表徴し、膜 が溶解したかどうかで判定した。付着力につい ては新東科学機製引掘試験器 (HEIDON-18) を用 い砂剤しゴムを取りつけてこすり、こすった跡 の膜はがれ状況から比較を行った。オーバーハ ングについては、各サンプルを周知のフォトリ ソグラフィー法により、パターニングし、銀幅

ら、窒素と構業を含ませた場合でも窒素と炭素を含ませた場合と同様の結果の得られることがわかる。反射防止膜については、サンプル 1 ・サンプル 3 、サンプル 4 およびサンプル 5 との比較から、膜中の窒素の多いほどオーバーハング量は少なく、原子比で 30% 程度であればほとんどオーバーハングのない状態となっている。

以上のように、本発明より、従来品に対し、下地膜を設けることによって機械的耐久性および化学的耐久性の向上がはかれ、また産光膜および上層膜の膜成分を限定することにとってパターニング特性が良く、かつ化学的耐久性に優れたフォトマスクブランクおよびフォトマスクを提供することができる。

2μm の:酸状パターンを形成した。用いたフォトレジストは東京応化工業制製 OFPR-800 でレジスト設度は 0.5μmとした。エッチング被は、硝酸第二セリウムアンモニウム185gに78%の当塩素酸 43ccを加え、さらに純水を加えて1000ccにしたものを用いた。被組は23℃とし、エッチング時間は各サンプルのジャストエッチング時間の30%増しとした。このようにして作成したマスクを切断し、2μm 幅のクロム設衡面を高解像度の走査型電子顕微鏡 (FBSBN) を用いて観察し、オーバーハング量を翻定した。

表 1 の結果からわかるように、まず下地膜については、サンブル 1 とサンブル 5 の比較から、従来品の炭素を含むものより、付着力、耐酸性ともに下地膜のある方が優れている。サンブル 4 との比較では、遮光膜に若干窒素が合有されるため、付着力に増加の傾向が見られるが、耐酸性は依然として十分でない。遮光膜については、更に窒素を10%程度含ませると耐酸性は向上し、サンブル 1 とサンブル 2 の比較か

表 月

		反応ガス組成比			腹組成 (40%)					1)		
		162/(N2+O2)	CH4/(H2+CH4)	不活性ガス	Cr	×	0	С	В	耐酸性	付着力	オーバーハング
·	下地震	1.0	_	Ār	68	34	-	-	=	0		
サンプル 1	建光纖	1.0	0.2		54	30	-	. 18	_	0	0	(0.02
(休発明)	反射防止膜	0.95			40	21	29		_	0		(285 日本)(2)
	下垃膜	1.0		Ar	68	34	—	-	_	0	. 0	
サンプル 2	建光频 ³⁾	1.0			61	29	_	-	15	0		(0.02
(本発明)	反射防止雙	0.85	_		40	31	28	-	_	0		(第5段推開)
サンナル 3	下地觀	1.0		År	68	34	_	-	_	0	Ö	
	遊光殿	1.0	0.2		54	30	_	16	_	0		0.10
	反射勢止戰	0.82			48	10	44	-	_	0		,
サンプル 4 (使来タイプ 1)	建光频	1.0	0.25	År	69	16	_	15	_	×		
	反射防止膜	0.78	_		51	3	48	_		0		0.13 (第6 段後 紙)
サンブル 5 (使来タイプ 2)	建光度		1.0	ĀT	78	-	-	21	_	×	×	
	反射的止臟	6.78			51	3	48	-	~	0		0.15 (第8図参照)

- 1) 120 °Cの資味酸に 120分長後、膜が溶解した場合:×、溶解しない場合:○
- 2) 勃レゴム (5mm φ) に背近500gをかけ、50mm/mの遠さで10回くり返しこする。 調はがれの場合: X 。 数倍のピンホール発生: Δ , 数はがれなし: 〇
- 3) ターゲットは Cr:B=8:1のものを使用

[発明の効果]

以上の様に木発明によれば、遮光膜として窒 楽及び炭素、又は窒素及び礦 案を合むクロム道 光順を用い、又通明基板とクロム遮光膜との間 に緊張を含むクロム難膜からなる下地膜を介在 させることにより優れた光学的特性と機械的特 性と化学的耐久性とを有するフォトマスクプラ ンク及びフォトマスクを得ることができた。特 に、各膜の腰構成において窒素の合.有量を各層 を通じて20~50%とすることにより、特に優れ た化学的耐久性を有するフェトマスクブランク 及びフォトマスクを得ることができた。又、上 配構成とすることによりガラス基板に対するク ロム遮光膜の付着力を増加させることができ た。又、本処明のフォトマスクプランクはパ ターニングのためのエッチング時におけるクロ ム狭りを少なくすることができるとともに、更 にエッチングの最終政府は、エッチング速度の 迷い蹇楽を合むクロム祭験からなる下地膜であ るため、エッチングの終点の判別が容易にでき

るという効果も同時以生するものである。

又、本発明によれば、酸化クロムをない、特別によれば、酸化クロムとで、特別ではなった。とことを表現では、25~40%の窒素を含ませることを表現で、オーバーハング量を表しくかまうなないである。したがコンセを形成であることを可能であり、組しるIRIのフォトマスクの提供を可能になった。

特開昭61-272746(ア)

トマスクの朽れる頻度が高く 高価な高格銀度 の高いマスクパターンを維持する上で有用とい える。

上記した様に、本発明によれば、フォトマスクブランクとして、又フォトマスクとして要求される程々の性能を併せて持つ優れたフォトマスクブランクを提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のフォトマスクブランクの断面級略図を、第2図は本発明のフォトマスクの断面級略図を、第3図は従来品のフォトマスクの断面級略図を、第4図は従来品のフォトマスクの断面級略図を、第5図は本発明の場合のオーバーハングの有無の状態を、そして第8図に は従来のオーバーハングの状態を示す級略図である。

1,10: 透明基板、2,20: 下地膜、3,80: 産光膜、4,40: 反射的止膜、 5: フォトマスクブランク、8:フォトマスク 50: オーバーハング

代理人 允倍贷治外1名

